

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

=> [s de69504005/pn

L1 1 DE69504005/PN

=> [d ab

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AB EP 709345 A UPAB: 19960604

A fluorophosphate glass which fluoresces in the visible region contains at least phosphorus, oxygen and fluorine, and contains terbium or europium as the fluorescent agent.

ADVANTAGE - Large amts. of Tb or Eu are used without concn. quenching occurring for conversion of UV light to visible light, e.g. for controlling the optical axis of a laser beam such as an excimer laser.

Dwg.0/2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 709 345 B 1

⑩ DE 695 04 005 T 2

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 03 C 3/247
C 03 C 4/12

in Schrift

- ②1 Deutsches Aktenzeichen: 695 04 005.7
⑧6 Europäisches Aktenzeichen: 95 307 573.6
⑧6 Europäischer Anmeldetag: 24. 10. 95
⑧7 Erstveröffentlichung durch das EPA: 1. 5. 96
⑧7 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 12. 8. 98
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 17. 12. 98

- ③0 Unionspriorität:
266759/94 31. 10. 94 JP
⑦3 Patentinhaber:
Sumita Optical Glass, Inc., Tokio/Tokyo, JP
⑦4 Vertreter:
Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München
⑧4 Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

- ⑦2 Erfinder:
Otsuka, Masaaki, c/o Sumita Optical Glass Inc.,
Urawa-shi, Saitama-ken, JP

⑤4 Tb- oder Eu-enthaltendes Fluorophosphat fluoreszierendes Glas

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 04 005 T 2

DE 695 04 005 T 2

22.07.98

95 307 573.6

EP 0 709 345

Diese Erfindung betrifft ein Tb oder Eu enthaltendes fluoreszierendes Fluorphosphatglas, das unsichtbare UV-Strahlen mit hoher Effizienz in sichtbare Strahlen umwandeln kann und zur Steuerung der optischen Achse eines Laserstrahls wie eines Excimer-Lasers genutzt werden kann.

Bisher wurden Phosphorverbindungen mit Seltenerdelementen verbreitet verwendet, z.B. für Lampen und Farbbilder. In jüngerer Zeit hat man ausgiebig Materialien zur Umwandlung von Infrarotlicht zu sichtbarem Licht entgegen der Stokes'schen Wellenlänge studiert, die beispielsweise auf Lasermaterialien angewendet werden können.

Tb-Ionen, die unter den Ionen aus Seltenerdelementen im sichtbaren Bereich am stärksten fluoreszieren (grün), sind in der Praxis als die Intensität steigernde Bildschirme, Projektionskathodenstrahlröhren, fluoreszierende Lampen mit hoher Farbqualität usw. eingesetzt worden. Eu-Ionen, die im roten Bereich in einem engen Spektrum fluoreszieren, sind in der Praxis als Farbbildröhren, fluoreszierende Lampen mit hoher Farbqualität usw. eingesetzt worden. Wie vorstehend beschrieben, ist Phosphor mit Tb oder Eu bereits praktisch genutzt worden, aber ein solcher Phosphor ist ein lichtundurchlässiges Material, das man durch Beschichten eines geeigneten Trägers mit einem pulverisierten Phosphor erhält und das deswegen nur oberflächlich Licht aussendet.

Ein solches Glas, das die Fluoreszenz von Tb oder Eu nutzt, ist in den japanischen Patenten Nr. 27047/1982

22.07.99

und 27048/1982 beschrieben.

Allerdings enthält das in diesen Patenten, z.B. JP-27047/1982, beschriebene Glas höchstens 1,5 Mol-% Eu_2O_3 als fluoreszierendes Mittel. In der japanischen Patentschrift 27048/1982 sind höchstens 1,5 Mol-% Tb_2O_3 als fluoreszierendes Mittel enthalten, und andere Selten-erdelemente wie Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 und Tm_2O_3 werden gleichzeitig zugesetzt, um der Substanz Mehrfarbgebungseigenschaften zu verleihen.

Wenn verschiedene fluoreszierende Mittel in Mischung vorhanden sind, nimmt die Fluoreszenzintensität durch deren Wechselwirkung im allgemeinen ab, und man kann keine hocheffiziente Emission erhalten.

Das "Chinese Journal of Lasers", Band 16, Nr. 4, 1989, S. 227 - 232, beschreibt Terbium enthaltendes Fluor-phosphatlaserglas.

FR-A-2 381 724 stellt ein stabiles Laserglas mit einem kleinen nichtlinearen Brechungsindexkoeffizienten zur Verfügung, das eine Fluorphosphatglasmatrix mit einer geringen Menge Seltenerdphosphor enthält. Das Glas enthält kein Terbium, und in keinem der Beispiele ist von einem Europiumgehalt die Rede.

Das "Soviet Journal of Glass Physics & Chemistry", Band 11, Nr. 6, 1985, S. 409 bis 415, das "Journal of Non-Crystalline Solids", Band 142, Nr. 1 bis 2, 1992, S. 148 bis 154, und das "Soviet Journal of Glass Physics & Chemistry", Band 3, Nr. 3, 1977, S. 233 bis 238, beschreiben alle Europium enthaltendes Fluorphosphatglas.

US-A-4,415,464 beschreibt Terbium enthaltendes Faraday-Rotationsglas.



WO-A-8 702 656 beschreibt Grundglas, das in der Zusammensetzung den erfindungsgemäßen Gläsern ähnlich ist, jedoch kein Terbium oder Europium enthält.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Tb oder Eu enthaltendes fluoreszierendes Phosphatglas zur Verfügung zu stellen, mit dem die vorstehend beschriebenen Probleme des Standes der Technik gelöst werden können.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Tb oder Eu enthaltendes fluoreszierendes Phosphatglas zur Verfügung zu stellen, in das eine große Menge Tb oder Eu inkorporiert werden kann, in dem es selten zur Konzentrationslöschung kommt und das im sichtbaren Bereich durch Bestrahlung mit UV-Strahlen wie einem Excimer-Laser eine starke Fluoreszenz aufweist.

Diese Ziele kann man durch ein Tb oder Eu enthaltendes fluoreszierendes Fluorphosphatglas erreichen, das im sichtbaren Bereich fluoreszieren kann und eine chemische Zusammensetzung aufweist, in der mindestens Phosphor (P), Sauerstoff (O) und Fluor (F) sowie außerdem Tb oder Eu als fluoreszierende Substanz enthalten sind.

Die Begleitzeichnungen veranschaulichen das Prinzip und die Vorzüge der Erfindung.

Die Kurve in Fig. 1 zeigt ein fluoreszierendes Spektrum von Tb-Ionen, wenn das in Beispiel 1 hergestellte Glas durch einen UV-Strahl von 250 nm angeregt wird.

Die Kurve in Fig. 2 zeigt ein fluoreszierendes Spektrum von Eu-Ionen, wenn das in Beispiel 19 hergestellte Glas durch einen UV-Strahl von 250 nm angeregt wird.

Im allgemeinen ist die Fluoreszenz von Seltenerdionen anfällig für eine Konzentrationslöschung, und die

Grundabsorption einer Glasmatrix auf der Seite der kurzen Wellenlängen wird mit zunehmender Menge der Selten-
erdelemente auf die Seite der langen Wellenlängen ver-
schoben. Folglich wird die angeregte Energie im nicht-
lumineszierenden Zentrum eingefangen, so daß man kein
stark fluoreszierendes Phosphormaterial erhalten kann.
Dieses Problem kann durch die Erfindung gelöst werden.

Im einzelnen wird durch die Erfindung ein Tb oder Eu
enthaltendes fluoreszierendes Phosphatglas zur Verfü-
gung gestellt, das im sichtbaren Bereich fluoreszieren
kann und in seiner chemischen Zusammensetzung minde-
stens Phosphor (P), Sauerstoff (O) und Fluor (F) sowie
außerdem Tb oder Eu als fluoreszierendes Mittel ent-
hält. Im einzelnen wird das Tb oder Eu enthaltende
fluoreszierende Fluorophosphatglas bezogen auf die das
Glas bildenden Atome durch folgende chemische Zusammen-
setzung (Mol-%) dargestellt:

P	2 bis 13 %
Al	2 bis 12 %
Mg	0 bis 6 %
Ca	0 bis 9 %
Sr	1,5 bis 12 %
Ba	1,5 bis 17 %
Zn	0 bis 2 %
Ln	0,8 bis 5 %
Ln ¹	0 bis 4 %
R	0 bis 3 %
Ce	0 bis 0,2 %
O	4 bis 55 % und
F	15 bis 70 %

wobei Ln Tb oder Eu bedeutet, Ln¹ mindestens ein Atom
aus der Gruppe Y, La, Gd und Yb ist und R mindestens
ein aus Li, Na und K ausgewähltes Atom ist.

Aus folgenden Gründen wird der Zusammensetzungsbereich für jede Komponente dieses fluoreszierenden Fluorphosphatglases auf den vorstehenden Bereich beschränkt:

P ist eine glasbildende Komponente.

Al ist eine Komponente, mit der die Viskosität des Glases erhöht und die Kristallisation unterdrückt wird.

Mg, Ca, Sr, Ba und Zn sind Komponenten zur Verbesserung der Schmelzeigenschaften des Glases.

R (mindestens ein aus Li, Na und K ausgewähltes Atom) dient dazu, die Schmelztemperatur der Glasschmelze zu senken.

Ln (Tb oder Eu) ist eine wichtige Komponente, die durch UV-Anregung im sichtbaren Bereich Fluoreszenz auslösen kann.

Ln¹ (mindestens ein aus Y, La, Gd und Yb) ausgewähltes Atom) ist eine Komponente, mit der die Viskosität des Glases erhöht und die Kristallisation unterdrückt werden kann.

Ce ist eine Komponente, die das fluoreszierende Mittel sensibilisiert.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Tb oder Eu enthaltenden fluoreszierenden Phosphatglases erfolgt dadurch, daß man die entsprechenden Rohmaterialien im Verhältnis der erwünschten Zusammensetzung vermischt, z.B. Aluminiumphosphat, Strontiumfluorid, Bariumfluorid und Terbiumoxid, das resultierende Gemisch bei einer Temperatur von 900 bis 1300°C 2 bis 3 Stunden an der Luft schmilzt, das Gemisch in eine Metallform fließen läßt und dann formt.

Beispiele

Die Erfindung wird jetzt anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Allerdings werden die Erfindung und ihre Vorzüge nicht durch die in diesen Beispielen beschriebenen Materialien, Zusammensetzungen und Herstellungsverfahren eingeschränkt.

Beispiel 1

Unter Verwendung der in Tabelle 1 als Rohmaterialien aufgeführten Verbindungen wurden die Rohmaterialien nach dem Gewichtsverhältnis von Probe 1 vermischt, bei 900 bis 1300°C geschmolzen, in eine Metallform fließen gelassen und geformt, um ein stabiles Glas zu erhalten.

Das auf diese Weise hergestellte Glas wurde durch einen UV-Strahl von 250 nm angeregt, um das in Fig. 1 gezeigte fluoreszierende Spektrum zu erhalten. Die Emissionen bei 489 nm, 543 nm, 583 nm und 620 nm entsprechen den Emissionen von $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ und $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ des Tb-Ions, die mit bloßem Auge als Grün wahrgenommen wurden.

Beispiele 2 bis 18

Durch Mischen von Rohmaterialien in den in Tabelle 1 bis 3 gezeigten Gewichtsverhältnissen, Herstellung der Proben 2 bis 18 und Schmelzen des Gemischs auf ähnliche Weise wie in Beispiel 1 erhielt man stabile Gläser.

Wenn man die in Beispiel 2 bis 18 hergestellten Gläser ebenfalls durch einen UV-Strahl von 250 nm anregte, erhielt man ähnliche Spektren wie in Beispiel 1 mit grüner Fluoreszenz.

Beispiele 19 und 20

Durch Mischen von Rohmaterialien in den in Tabelle 3 gezeigten Gewichtsverhältnissen, Herstellung der Proben 19 und 20 und Schmelzen des Gemischs auf ähnliche Weise wie in Beispiel 1 erhielt man stabile Gläser.

Wenn man die in Beispiel 19 und 20 hergestellten Gläser durch einen UV-Strahl von 250 nm anregte, erhielt man das in Fig. 2 gezeigte fluoreszierende Spektrum.

Die Emissionen bei 591 nm und 614 in Fig. 2 entsprechen den Emissionen von $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ des Eu-Ions, die mit bloßem Auge als Rot wahrgenommen wurden.

Die Tabellen 4 bis 6 zeigen die Zusammensetzungen (Atom-%) der in Beispiel 1 bis 20 hergestellten Gläser.

2008

Tabelle 1 (g)

Probe Nr.						
Rohmaterial	1	2	3	4	5	6
$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	19,5		30	18,1	17,1	24,9
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$				9,9		
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$						
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$						
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$		4,4			10	
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$						
LiPO_3						
NaPO_3		4,4				
KPO_3						
AlF_3		32,2				
MgF_2		5,4		7,8	8	
CaF_2		15		14,7	15	
SrF_2	19,9	20,5	5	12,7	13	20
BaF_2	39,1	10	54,9	21,6	22	34,8
Tb_2O_3	21,5	7,8	4,9	9	9,8	6,2
Eu_2O_3						
Y_2O_3						
La_2O_3			2		5,1	
Gd_2O_3			3,2			14,2
Yb_2O_3				6,2		
CeO_2			0,05			
LiF						
NaF		0,3				
KF						

9 2 0 7 9 8

Tabelle 2 (g)

Probe Nr.							
Rohma- terial	7	8	9	10	11	12	13
$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	19,2	25,5	18,7	20,2	17,1	19,7	19,7
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$							
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$			8				
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$					8,1		
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$						5,6	
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$				9,9			
LiPO_3							
NaPO_3							
KPO_3	6,5						
AlF_3	15,3	16,3				12,9	
MgF_2	11,4	6	6,4		6,4	4,4	
CaF_2	8,8	26,4	12		12	18,2	
SrF_2	16,4	8,5	14,5	20	14,3	19,7	5
BaF_2	14,2	10,2	25,7	39,9	25,5	9,4	68,1
Tb_2O_3	8,3	7,1	13,5	9,8	16,6	7,4	4,4
Eu_2O_3							
Y_2O_3			0,9				
La_2O_3							
Gd_2O_3							2,8
Yb_2O_3							
CeO_2			0,3	0,2			
LiF						1,8	
NaF							
KF						1	

Tabelle 3 (g)

Probe Nr.							
Rohma- terial	14	15	16	17	18	19	20
$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$		25	14,9	25	30,3	25,8	18,7
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$							
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	1,4						
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$							
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	4,6						
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$							
LiPO_3			3,8				
NaPO_3			6,2				
KPO_3	3,5						
AlF_3	34,7		14,5				22,4
MgF_2	3,3		2,7				5,5
CaF_2	11,9		6,8				9,7
SrF_2	21,5	27,1	26,7	40	12,9	15,3	15,5
BaF_2	11	32,9	18,3	25	39,8	43,9	21,8
Tb_2O_3	6,6	5	6,2	10	14,8		
Eu_2O_3						15	6,2
Y_2O_3		10					
La_2O_3							
Gd_2O_3					2,2		
Yb_2O_3							
CeO_2							
LiF							
NaF	1,3						
KF							

Tabelle 4 (Mol-%)

Probe Nr.						
Glaszusammen- setzung (Atom)	1	2	3	4	5	6
P	9,2	2,1	12,7	9,8	8,7	11
Al	3,1	11	4,2	2,2	2,2	3,6
Mg		2,5		5,6	4,3	
Ca		5,5		5,9	6,4	
Sr	6,6	4,7	1,5	3,2	3,4	6,2
Ba	9,3	2,1	11,7	3,9	5,3	7,7
Zn						
Li						
Na		1,4				
K						
Y						
La			0,5		1,1	
Gd			0,7			3
Yb				1		
Tb	4,9	1,2	1	1,5	1,8	1,3
Eu						
Ce			0,01			
O	35	8,1	41,4	33,3	30,3	39,4
F	31,8	61,5	26,4	33,7	36,6	27,7

Tabelle 5 (Mol-%)

Probe Nr.							
Glaszusam- mensetzung (Atom)	7	8	9	10	11	12	13
P	7,6	7,6	9,6	11,8	8,9	7,3	9,5
Al	7,1	7,6	2,3	2,8	2,2	6,4	3,2
Mg	5,1	2,5	3,4		3,5	2	
Ca	3,1	8,9	6,4		5,3	6,5	
Sr	3,6	1,8	3,8	5,9	5	4,4	1,7
Ba	2,3	1,5	4,8	8,5	5	2	16,5
Zn				1,7			
Li						1,9	
Na							
K	1,5					0,5	
Y			0,3				
La							
Gd							0,7
Yb							
Tb	1,3	1	2,4	2	3,1	1,1	1
Eu							
Ce			0,05	0,05			
O	24,8	24,4	33	38,5	31,5	23,7	31,1
F	43,5	44,7	34	28,8	35,4	44,1	36,3

Tabelle 6 (Mol-%)

Probe Nr.							
Glaszusam- mensetzung (Atom)	14	15	16	17	18	19	20
P	2,4	10,4	8,1	10,3	12,9	11,3	6,2
Al	10,7	3,5	6,8	3,4	4,2	3,8	9,7
Mg	1,7		1,3				2,6
Ca	5		2,6				3,6
Sr	5,4	7,9	6,3	11,6	3,8	4,7	3,6
Ba	2,4	6,9	3,1	5,2	8,4	9,6	3,6
Zn							
Li			1,3				
Na	1		1,8				
K	1						
Y		3,2					
La							
Gd					0,4		
Yb							
Tb	1,1	1	1	2	3		
Eu						3,3	1
Ce							
O	8,9	37,6	25,9	34	42,9	38,7	20
F	60,5	29,5	41,9	33,5	24,4	28,6	49,7

Vergleichsbeispiel 1

Rohmaterialien wurden in einem nach einer Glaszusammensetzung des Standes der Technik berechneten Gewichtsverhältnis vermischt, nämlich 75 % B_2O_3 , 17 % Na_2O , 2 % Al_2O_3 , 3,45 % CaO , 1 % La_2O_3 , 0,05 % Eu_2O_3 und 1,5 % Tb_2O_3 (Mol-%) (wobei 32,9 % B, 7,5 % Na, 0,9 % Al, 0,8 % Ca, 0,4 % La, 0,01 % Eu, 0,7 % Tb und 56,9 % O in Mol-% ausgedrückte Atome das Glas darstellen), bei 1.000 bis 1.200°C vermischt, in eine Metallform fließen gelassen und geformt.

Wenn das auf diese Weise hergestellte Glas durch einen UV-Strahl mit 250 nm angeregt wurde, erhielt man ein ähnliches Spektrum wie in Beispiel 1, das die Grünfluoreszenz darstellte. Allerdings war die Emissionsintensität auch beim höchsten Peak bei 543 nm nur ein Viertel so groß wie die von Beispiel 1.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße fluoreszierende Glas kann unsichtbare UV-Strahlen mit hoher Effizienz in mit dem Auge wahrnehmbare sichtbare Strahlen umwandeln und zur Steuerung der optischen Achse eines Laserstrahls wie eines Excimer-Lasers genutzt werden.

22.07.98
19

95 307 573.6

EP 0 709 345

Patentansprüche

1. Tb oder Eu enthaltendes fluoreszierendes Fluor-phosphatglas, das im sichtbaren Bereich fluoreszieren kann und folgende chemische Zusammensetzung aufweist (Mol-%):

P	2 bis 13 %
Al	2 bis 12 %
Mg	0 bis 6 %
Ca	0 bis 9 %
Sr	1,5 bis 12 %
Ba	1,5 bis 17 %
Zn	0 bis 2 %
Ln	0,8 bis 5 %
Ln ¹	0 bis 4 %
R	0 bis 3 %
Ce	0 bis 0,2 %
O	4 bis 55 % und
F	15 bis 70 %

wobei Ln Tb oder Eu bedeutet, Ln¹ mindestens ein Atom aus der Gruppe Y, La, Gd und Yb ist und R mindestens ein aus Li, Na und K ausgewähltes Atom ist.

2. Verwendung eines Tb oder Eu enthaltenden fluoreszierenden Fluorphosphatglases nach Anspruch 1 zur Steuerung der optischen Achse eines Laserstrahls.
3. Apparat zur Erzeugung eines Laserstrahls wann immer er Tb oder Eu enthaltendes fluoreszierendes Fluorphosphatglas nach Anspruch 1 enthält.

22.07.98

95 307 573.6

EP 0 709 345

FIG. 1

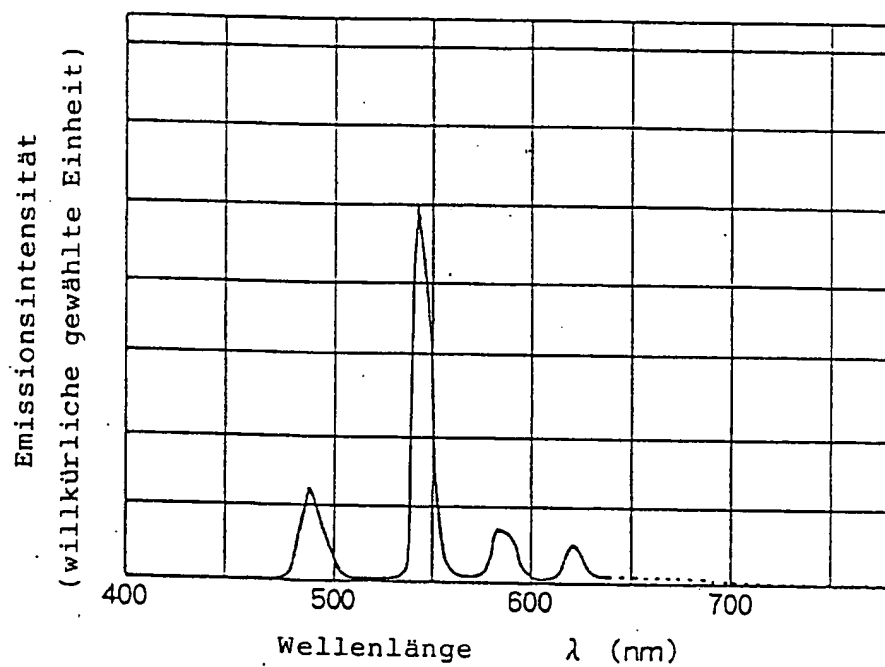


FIG. 2

